

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-116901
(43)Date of publication of application : 14.05.1993

(51)Int.Cl. C01B 3/32
B01J 35/02

(21)Application number : 03-208683 (71)Applicant : KAMEYAMA HIDEO
IDEMITSU KOSAN CO LTD
(22)Date of filing : 24.07.1991 (72)Inventor : KAMEYAMA HIDEO
KAWASHIMA YOSHIMI

(54) METHOD FOR REFORMING METHANOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the efficiency in reforming methanol by using a continuous catalytic body obtained by making a superfine-particle catalytic substance to be carried on the surface of a continuous metallic substrate.

CONSTITUTION: A metallic substrate such as an Al sheet is cleaned with aq. NaOH, etc., then washed with water and dried. The substrate is then anodized at the ordinary temp. to 50° C with a processing soln. such as aq. chromic acid to form an oxide film, and then hydrothermally treated with the hot water or steam at 50-350°C, and the surface is roughened. The substrate is then dipped in the hot water kept at 70-90°C and contg. 0.25-1.0g/l of the superfine-particle metallic catalyst of Pt, etc., having 1-100nm particle diameter, hydrothermally treated, then dried and fired at 400-550°C, and a continuous plate-shaped catalytic body is formed with the BET surface area controlled to be 3000 times the apparent surface area of the metallic substrate Methanol is charged into a reaction vessel such as a fin-type reactor and thermally decomposed under the ordinary pressure to 30kg/cm² and at 250-800°C, and H₂ and CO are obtained with high conversion efficiency.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.05.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.10.1998

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3017568

[Date of registration] 24.12.1999

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection] 10-17652

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection] 09.11.1998

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-116901

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 5 月 14 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/32	A	9041-4G		
B 0 1 J 35/02	H	8516-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-208683	(71) 出願人	000158895 亀山 秀雄 東京都渋谷区恵比寿4-5-28-703
(22) 出願日	平成3年(1991)7月24日	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
		(72) 発明者	亀山 秀雄 東京都渋谷区恵比寿4-5-28-703
		(72) 発明者	河 島 義 実 千葉県袖ヶ浦市上泉1280 出光興産株式会 社内
		(74) 代理人	弁理士 滝田 清暉

(54) 【発明の名称】 メタノールの改質方法

(57) 【要約】

【目的】 効率良くメタノールを分解すると共に、生成物中の水素と一酸化炭素の量を容易に高くすることのできるメタノールの改質方法を提供すること。

【構成】 触媒を使用するメタノールの改質方法において、該触媒として連続状金属基体の表面に超微粒子の触媒物質を担持せしめた連続触媒体を使用することを特徴とするメタノールの改質方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒体を使用する、メタノールの改質方法において、該触媒体として連続状金属基体の表面に超微粒子の触媒物質を担持せしめた連続触媒体を使用することを特徴とするメタノールの改質方法。

【請求項2】 触媒体のBET表面積が金属基体の見かけの表面積の3000倍以上である請求項1に記載のメタノールの改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はメタノールの改質方法に関し、特に、水素と一酸化炭素の収率を高くすることのできるメタノールの改質方法に関する。

【0002】

【従来技術】 水素ガスは石油精製、脱硫、アンモニア合成、各種化成品の合成等に多く用いられる他、冶金工業、半導体産業、食品工業用としての需要も多く、最近では燃料電池等のエネルギー分野への応用も期待されている。

【0003】 水素製造法として、従来から行われている方法としてはLPG、LNG、ナフサ等の炭化水素の水蒸気改質法がある。しかしながら、この従来の方法は、一般に反応温度が高い(800~1000℃)、脱硫操作が必要である等の問題があり、大規模な水素ガスの製造に適する一方、中規模又は小規模な水素ガスの製造法としては不適當であるとされている。

【0004】 これに対し、メタノールを原料とする水素ガスの製造は、原料としてのメタノールの輸送や貯蔵が容易であること、反応が比較的低温で行えること及び脱硫操作が不要である等の利点があるのみならず、大規模な装置から小規模な装置に至るまで容易に適應することができる。更に、水素消費装置に隣接させて改質装置を設置し、無人化運転を行っても生産ラインを一貫体制とすることも可能となることから、メタノール改質による水素ガス製造への期待は大きい。しかしながら、この反応は大きな吸熱反応であるため反応温度を制御することが難しく、反応効率や反応の選択性の点で必ずしも満足すべき結果が得られないという欠点があった。

【0005】 一方、一般に触媒活性は触媒の表面の大きさに比例することから、従来、触媒を超微粒子化したり触媒担体の表面積を大きくすることが行われている。このような観点から、通常、触媒の形状は粉状又は粒状であるが、近年熱伝導型触媒が提案されたことに伴い(特開昭47-33785号)、反応器の器壁を触媒表面とする提案(実開昭63-16835号)もなされ、反応熱を少しでも有効に利用しようとする試みがなされている(「ラネー型接触反応エレメント」、表面、第24巻、143~153頁(1986年)参照)。

【0006】 しかしながら、熱伝導型触媒はその熱伝導という機能を発揮させるために、反応壁を構成しうる平

面形状を有する熱伝導性担体の該表面上に触媒を担持せしめたものとなるので、触媒としての表面積は粉状又は粒状のものより著しく小さくなり、不利とならざるを得ない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 一方、工業的に触媒反応を行う場合、反応塔に粒状又は粉状触媒を充填すると、反応塔の直径方向に、反応塔の外周近傍の温度が高く中心部の温度が低くなるような温度勾配が生ずるため、反応効率や反応の選択性の点で満足すべき結果を得られない場合があり、特にメタノールの改質反応においては、水素と一酸化炭素の収率が低いという欠点があった。

10

【0008】 そこで、本発明者等は係る従来の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、メタノールの改質反応に面状触媒体を使用した場合には、従来の粒状触媒体や粉状触媒体を使用した場合より、効率よく改質反応を行わせることができる上、生成物である水素と一酸化炭素の比率を高くすることができることを見だし、本発明に到達した。

20

【0009】 従って本発明の目的は、効率良くメタノールを分解すると共に、生成物中の水素と一酸化炭素の量を容易に高くすることのできるメタノールの改質方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記の目的は、触媒体を使用するメタノールの改質方法において、該触媒体として連続状金属基体の表面に超微粒子の触媒物質を担持せしめた連続触媒体を使用することを特徴とするメタノールの改質方法によって達成された。

30

【0011】 本発明で使用する触媒担体となる基体は特に限定されるものではないが、特に、鉄、銅、ニッケル及びアルミニウムの中から選択することが好ましく、中でも、アルミニウム又は表面にアルミニウム層を少なくとも10μm有する基体を使用することが好ましい。

【0012】 上記基体の表面は、担持される触媒の量を増大させるために粗面化される。粗面化の方法には、ボール目立や砂目立等の機械的方法、エッチング等の化学的方法、陽極酸化等の電気的方法等があるが、特に陽極酸化によって粗面化することが好ましい。

40

【0013】 アルミニウム表面の陽極酸化の技術は周知であり、処理液として例えばクロム酸水溶液、臭酸水溶液、硫酸水溶液等を使用することも周知である。陽極酸化の条件は、アルミニウムのBET表面積が大きくなるように適宜設定することが好ましく、本発明においては陽極酸化の処理液温度を、常温~50℃、特に30~40℃とすることが好ましい。常温未満ではBET表面積が小さくなり、一方50℃を越えると溶解が激しく、経済的に酸化膜を形成させることが困難となる。

50

【0014】 又、この陽極酸化の処理時間は処理条件に

よって異なるが、例えば2.5重量%のクロム酸水溶液を処理液とし、処理浴温度を38℃、電流密度を19.0 A/m²とした場合には2時間以上、特に4時間以上とすることが好ましい。

【0015】上記の如くして陽極酸化によるアルミナ表面を設けた基体の表面を、更に、50～350℃の熱水又は水蒸気によって処理して触媒体の表面積を更に増大せしめることもできる。この場合の熱水のpHは、7以上特に10～12とすることが処理時間を短縮する上で好ましい。

【0016】熱水処理の処理時間は熱水のpHによっても異なるが、1時間以上とすることが好ましく、約2時間処理することによりほぼpH値に関係なくBET表面積を顕著に増大させることができる。又、熱水処理の後には、400～550℃で10分～3時間焼成することが好ましい。

【0017】本発明では、上記の如くして調製した基体上に、公知の含浸法又は電着法によって超微粒子触媒を基体表面に担持せしめて、目的とする高活性の連続触媒体を得ることができる。特に、前記熱水処理において、微粒子触媒を含有する70～90℃、好ましくは80～85℃の熱水を使用した場合には、熱水処理と同時に触媒を基体表面に担持せしめることができるので、連続触媒体製造の工程を簡略化できるのみならず、触媒活性の点でも特に優れた連続触媒体を得ることができるので、微粒子触媒を含有する熱水で処理した後、乾燥し、次いで400～550℃で焼成する方法は、特に好ましい。

【0018】この場合、熱水中に含有される超微粒子触媒の量は特に限定されるものではないが、0.25g/リットル～1.0g/リットルの範囲が好ましい。濃度が高すぎると不経済となり、低すぎると必要とする処理時間が長くなる。

【0019】本発明で使用する超微粒子触媒は特に限定されるものではないが、例えば白金族金属、白金族金属の合金、金、金合金、クロム、マンガン、鉄、亜鉛、銅、ニッケル、ニッケル合金、コバルト及びコバルト合金、ルテニウム等の中から選択することが好ましく、特にメタノールの分解反応に対しては白金、パラジウム、クロム、マンガン、亜鉛、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択することが好ましい。又、これらの触媒物質を組み合わせてもよい。

【0020】尚、超微粒子触媒の粒径は約1nm～100nmであり、好ましくは約1nm～50nmの範囲である。又、連続触媒体としてBET表面積は、金属基体の見かけの表面積の3000倍以上であることが、触媒活性の観点から好ましい。

【0021】本発明においては、上記の如くして板状、リボン状、管状、ハニカム状等の連続状触媒体を得ることができるので、これらの触媒体を適宜反応塔に充填し、或いは、これらの触媒体を用いて反応室を形成せし

めて、メタノールの分解反応を行う。特に気相反応が好適である。

【0022】反応室内のメタノールの圧力は常圧～30kg/m²であり、好ましくは常圧～20kg/m²である。反応温度は250℃～800℃であり、好ましくは300℃～450℃である。この場合の生成物は水素、一酸化炭素、水及びメタンであるが、反応温度を約400℃とした場合には、従来の粒状触媒や粉状触媒を用いた場合に比し、水素及び一酸化炭素の収量を大幅に増大させることができる。

【0023】何故、本発明の方法の場合に、上記の如く水素と一酸化炭素の収量が増大するのは必ずしも明確ではないが、次のように推定することができる。一般に、反応のための加熱は反応管の外壁から行うが、通常の粒状触媒や粉状触媒を反応管に充填した場合、充填された触媒の熱伝導度が低いので、反応管の外壁付近の温度は中心部の温度に比して高くなり、反応管の直径方向に温度分布が生ずる。従って、従来においては、事実上かなり広い温度範囲の反応が同時に進行するので反応の選択性が良くなる。

【0024】これに対し、連続状触媒体を、例えばハニカム状触媒体に加工して使用した場合には、ハニカムの熱伝導性が良いので上記の如き温度分布が生ぜず、反応が極めて狭い温度範囲で進行するので、反応の選択性が良好となる。更に、反応ガス及び生成ガスの触媒との接触時間（反応室内における滞留時間）も両者で異なることは明らかであるから、これらの要因も、両者の反応の選択性の差異に寄与しているものと推定される。

【0025】
【発明の効果】本発明によれば、メタノールを熱分解して高収率で水素と一酸化炭素を得ることができ、これらの生成物は水性ガスとは異なり極めて高純度であるので、高付加価値有機物の合成や燃料電池等に対して有用である。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0027】実施例1. 連続触媒体を使用する本発明の場合と、粒状触媒を使用する従来型の場合について、以下の如く、コンピューターによるシミュレーションを行い比較した。

【0028】連続触媒体を使用した反応器として図1aに示すようなフィン型反応器を使用した。この反応器は、各フィンの高さを12mm、フィン間隔を5mm、フィン厚みを2mmとし（図1b）、横巾40cmの反応室を20段重ねた長さ3mのものであり、各層間に加熱のための溶融塩等の熱媒を流すものである。一方、従来型として、流状触媒を充填した直径24mmのパイプ（図2b）を、直径1mの管に780本内蔵させた長さ3mの固定層型反応器（図2a）を用いた。

【0029】各場合とも、反応器入口の温度は反応器外壁の温度に等しいものとし、ガス流量を $7 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{秒}$ として、反応温度を 400°C とした場合のメタノールの改質反応について、反応器の入口からの距離と温度又は転化率の関係を推定した。各温度におけるフィン型反応器の結果は図3に示した通りであり、従来型反応器の場合は図4に示した通りである。

【0030】各図において、点線は反応器の外壁近傍、その下の線は反応器の中心付近についてシュミレートしたものであり、最下線は全体としての転化率の様子を示したものである。

【0031】これらの結果から明らかな如く、本発明の反応器の場合には、外壁近傍と中心部との温度差が小さいのに比し、従来型の反応器の場合には、上記温度差が極めて大きいことが判る。又、メタノールの転化率は本発明の方が従来型の場合より大きくなっている。尚、シュミレートに際しては、反応速度式として

$$r = k P_1 / (1 + K_1 P_1 + K_2 P_2)^2$$

を使用した（石油学会誌、第33巻、第3号、173頁（1990））。但し、上式において、 r はメタノールの反応速度（ $\text{モル/g-cat} \cdot \text{時間}$ ）、 k は速度定数（ $\text{モル/g-cat} \cdot \text{時間}$ ）、 P_1 はメタノールの分圧、 P_2 はCOの分圧、 K_1 はメタノールの吸着平衡定数、 K_2 はCOの吸着平衡定数である。

* Pt/Plate: 0.32g

反応温度 ($^\circ\text{C}$)	300	350	400
($\times 10^{-4} \text{ mol}$) 反応MeOH	2.58	2.58	2.58
MeOH転化率 (%)	100.0	100.0	99.8
H_2	3.73	3.66	3.10
CO	1.40	1.44	1.36
CH_4	0.423	0.571	0.858
H_2O	0.305	0.533	1.04

【0037】比較例1. ペレット状アルミナを所定濃度の塩化白金酸水溶液に含浸し、白金を担持させて、見掛け表面積 $1.27 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET表面積 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、白金担持量0.67重量%の粒状触媒を調製した。実施例1で使用した板状触媒の代りに上記粒状

* 【0032】実施例2. 厚さ0.1mmのアルミニウム板基体を5重量%の水酸化ナトリウムで5分間洗浄した後水洗し、次いで30重量%の硝酸で洗浄し、更に水洗した。上記の如く前処理した基体を、2.5重量%のクロム酸水溶液を用いて液温 30°C 、電流密度 19.0 A/m^2 で陽極酸化を行った。

【0033】得られた陽極酸化アルミナ表面を有する基体を、1.0g/リットルの超微粒子白金触媒を含有するpH11.0で 80°C の溶液に2時間浸漬して熱水処理した後、溶液から基体を取り出して乾燥し、次いで 550°C で2時間焼成して、触媒体を得た。

【0034】得られた触媒体の見掛けの表面積（金属基体の見かけの表面積）は $2.78 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET表面積は $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、白金担持量は0.56重量%であった。又、白金微粒子の径は2~3nmであった。

【0035】得られた触媒0.32gを 40 cc/分 で流れる水素気流中、 400°C で1時間前処理した後、窒素ガスが 50 ml/分 流れる反応器中に置き、メタノールを $1 \mu\text{リットル}$ （ $\sim 2.6 \times 10^{-5} \text{ モル}$ ）のパルス量となるように注入して改質反応を行った。

【0036】反応温度を 300°C 、 350°C 及び 400°C としたときの改質結果は表1に示した通りである。

【表1】

触媒0.34gを使用した他は実施例1と全く同様にして表2の結果を得た。

【0038】

【表2】

Pt/Al₂O₃ -1:0.34g

反応温度 (℃)	300	350	400
($\times 10^{-5}$ mol) 反応MeOH	2.58	2.58	2.58
MeOH転化率 (%)	100.0	100.0	100.0
H ₂	3.53	3.03	2.26
CO	0.995	0.887	0.508
CH ₄	0.634	0.889	1.32
H ₂ O	0.302	0.490	1.15

【0039】比較例2. 白金担持量を6.27重量%と *を得た。
 した他は比較例1と全く同様にして得た粒状触媒を0.20 【0040】
 35g用いた他は全く比較例1と同様にして表3の結果* 【表3】
 Pt/Al₂O₃ -2:0.35g

反応温度 (℃)	300	350	400
($\times 10^{-5}$ mol) 反応MeOH	2.60	2.60	2.60
MeOH転化率 (%)	100.0	100.0	100.0
H ₂	2.35	1.74	1.77
CO	0.160	0.10	0.03
CH ₄	0.940	1.29	1.38
H ₂ O	0.411	0.767	1.08

【0041】実施例2及び比較例1～2の結果は、本発明のメタノール改質反応においては水素及び一酸化炭素が従来より多く生成し、特に、400℃程度においては、従来法との差が極めて大きくなることを実証するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】板状触媒体をフィン状に有する反応器 (a図) 及びフィン部分の拡大図 (b図) である。

【図2】従来タイプの固定層型反応器の概念図 (a図) 及び触媒充填パイプの部分拡大断面図 (b図) である。

【図3】板状触媒体を使用した場合の、反応温度が40

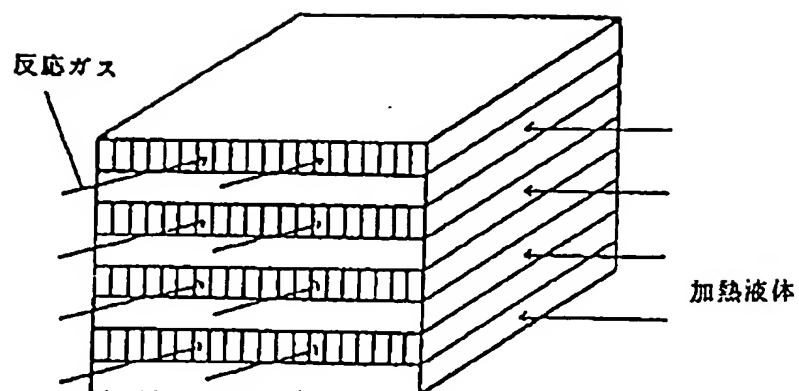
0℃のときのメタノール改質反応における、反応器入口からの距離に対する反応器外壁近傍及び中心部の温度並びに転化率の変化を示す図である。図中点線は、反応器外壁近傍の温度、その下の実線は反応器中心部の温度であり、一番下の実線はメタノールの転化率を示す。

【図4】従来の固定層型反応器を使用した場合の、反応温度が400℃のときのメタノール改質反応における、反応器入口からの距離に対する反応器外壁近傍及び中心部の温度並びに転化率の変化を示す図である。図中点線は、反応器外壁近傍の温度、その下の実線は反応器中心部の温度であり、一番下の実線はメタノールの転化率を

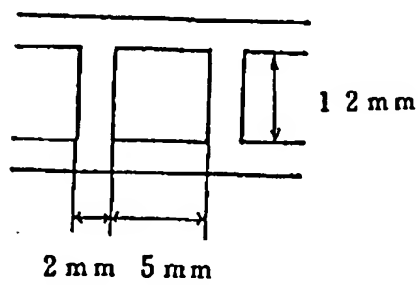
示す。

【図1】

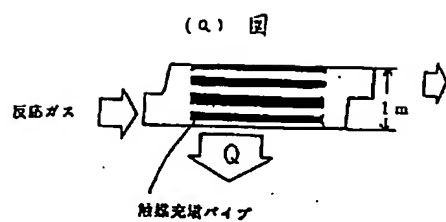
(a) 図



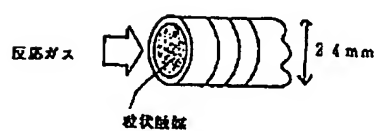
(b) 図



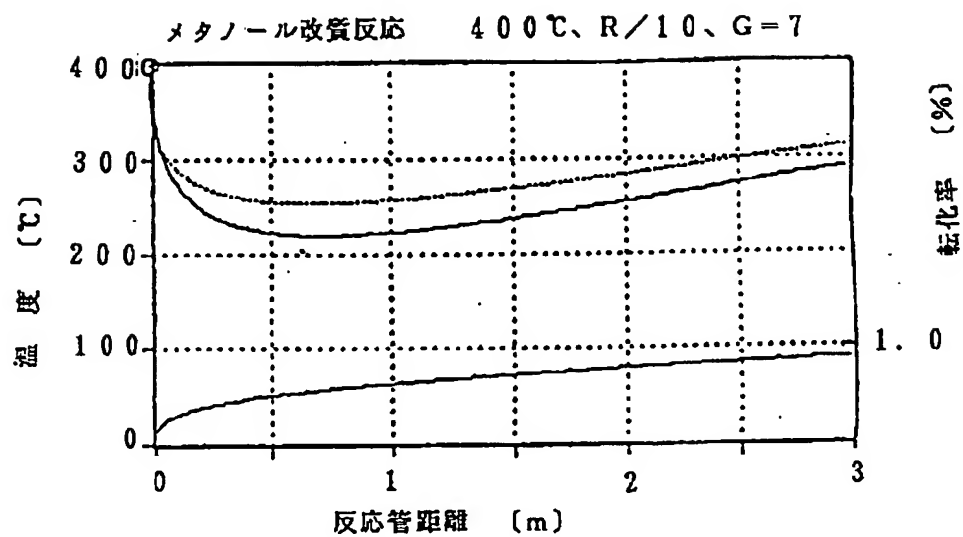
【図2】



(b) 図



【図3】



【図4】

